

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_xSn_{1-x}Se$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХМПО

Т.М.Разыков, Б.А.Эргашев, Р.Т.Йулдошов, М.Баиев, М.Махмудов, К.М. Кучкаров[□]

НПО «Физика-Солнце» АН РУз, Ташкент, Узбекистан.

[□]e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

Аннотация. *Методом химического молекулярно-лучкового осаждения (ХМПО) были получены $Zn_xSn_{1-x}Se$ пленки твердого раствора. В качестве источников были использованы соединения $ZnSe$ и $SnSe$ стехиометрического состава при температурах подложки $560^{\circ}C$. Исследованы морфология и электрофизические свойства пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$. Анализ фотографий сканирующего электронного микроскопа показал, что размеры зерен пленок составляют $8 \div 20$ мкм. Приведены структурные параметры полученных пленок. Электропроводность пленок составляла $15 \div 1 \cdot 10^{-6} (Ohm \cdot cm)^{-1}$ в зависимости от состава твердого раствора.*

Ключевые слова: $(ZnSe)_x(SnSe)_{1-x}$, ХМПО, рентгенограмма, морфология, размер зерен, электропроводность.

STUDY OF THE MORPHOLOGICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF FILMS OF SOLID SOLUTION $Zn_xSn_{1-x}Se$ OBTAINED BY THE METHOD OF CMBD

T.M.Razykov, B.A. Ergashev, R.T.Yuldoshov, M.Baiev, M.Makhmudov, K.M. Kuchkarov[□]

SPA «Physics-Sun» of the Academy of Sciences of the Republic of Tashkent, Uzbekistan.

[□]e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

Abstract. *The $Zn_xSn_{1-x}Se$ solid solution films were fabricated by the chemical molecular beam deposition (CMBD) method. The sources used were $ZnSe$ and $SnSe$ compounds of stoichiometric composition at the substrate temperature of $560^{\circ}C$. The morphological and electrophysical properties of the $Zn_xSn_{1-x}Se$ solid solution films are investigated. Scanning electron microscope images showed that the grain sizes of the films are $8 \div 20$ microns. The structural parameters of the obtained films are given. The electrical conductivity of the films was $15 \div 1 \cdot 10^{-6} (Ohm \cdot cm)^{-1}$ depending on the composition of the solid solution.*

Key words: $(ZnSe)_x(SnSe)_{1-x}$, CMBD, sciagraph, morphology, grain size, electroconductivity.

В последнее время лидирующими материалами в мировом фотовольтаическом рынке являются кремний с эффективностью 26% [1], $Cu(In,Ga)_2Se_2$ – 22,6% [2] и $CdTe$ – 22.1% [3]. Несмотря на широкое применение вышеупомянутых материалов, имеются существенные ограничения их использования в мировом производстве фотовольтаических модулей. Например, основным недостатком солнечных элементов на основе кристаллического кремния является их высокая стоимость, так как 50 % от общей стоимости данных элементов составляет стоимость Si-подложки. При

изготовлении солнечных элементов данного вида используется высококачественное сырье, производство которого в настоящее время является очень энергозатратным [4-8]. Велики общие потери кремния в результате его обработки и резки. В связи с тем, что монокристаллический и поликристаллический кремний непрямозонные полупроводники и их коэффициент поглощения невысок, для эффективного поглощения солнечного света толщина изготавливаемых из них солнечных элементов должна составлять сотни микрон. Это приводит к значительным расходам кремния и высокой стоимости солнечных элементов. В то же время для тонкопленочных солнечных элементов на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ и CdTe их дальнейшее широкомасштабное применение осложняется из-за ограниченности In, Ga, Te в земной коре, а также токсичностью кадмия (Cd), который входит в состав структуры солнечного элемента [9].

Предлагаемый нами халькогенидный материал $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ лишен этих недостатков. Этот материал имеет идеальные свойства для создания новых, дешевых и высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов: 1) высокий коэффициент поглощения $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, 2) оптимальную ширину запрещенной зоны $\sim 1,2 \div 2,7 \text{ эВ}$, 3) p-тип проводимости; к тому же Zn, Sn, и Se являются дешевыми и широко распространенными материалами в земной коре.

В данной работе были изучены морфология и электрические свойства пленок твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ различного состава, полученных при температуре подложки 560°C методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО).

Получение поликристаллической пленки твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ проводили по методике, описанной в работе [10]. Синтез пленок твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ методом ХМПО осуществляли следующим образом. В каждый отдельный контейнер загружались порошки соединения SnSe и ZnSe стехиометрического состава. Далее, систему приводили в рабочее состояние и продували водородом с целью удаления из нее атмосферных загрязняющих газов. Затем была включена наружная печь реакционной камеры. Уровень нагрева определяется задаваемыми температурами осаждения. По достижению требуемого уровня нагрева подложки, включают печь индивидуального нагрева соединения SnSe, ZnSe и доводят ее до требуемой температуры испарения. Температурный интервал испарений для выращивания пленок находится в пределах $850^\circ\text{C} \div 950^\circ\text{C}$, а температура подложки варьировалась в интервале $500^\circ\text{C} \div 600^\circ\text{C}$. Поток газа носителя водорода составлял $\sim 20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Длительность процесса осаждения зависит от требуемой толщины пленок и находится в интервале от 30 до 60 мин. В качестве подложек использовались боросиликатные стекла.

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра «Panalytical Empyrean» на CuK_α излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с измерением 2θ в диапазоне от 20° до 80° и шагом $0,01^\circ$. Анализ фазового состава производился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Морфологические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - EVO MA 10.

Методом вакуумного напыления на свежесоздаанные пленки наносили серебряные омические контакты для проведения электрических измерений. Удельное

сопротивление образцов определялось методом Ван-дер-Пау, тип проводимости образцов определялся по знаку термо-ЭДС. Толщину пленок (до $0.5 \div 3$ мкм) определяли на микроинтерферометре МИИ-4, а также методом прецизионного микровзвешивания на весах FA 120 4C (с точностью 0,1 мг).

Как видно из табл. 1, результаты энерго-дисперсионного анализа показали, что осажденные пленки твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ при температурах подложки $560^\circ C$, имеют различный состав: $X=0.046$; 0.06 ; 0.076 ; 0.121 ; и 0.491 .

Таблица 1. Результаты энерго-дисперсионного анализа для пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$, осажденных из соединения $ZnSe$ и $SnSe$

$T_n(^\circ C)$	соотношение $ZnSe/SnSe$ в паровой фазе	Состав пленок	Zn%	Sn%	Se%
560	$X=0$	$X=0$		58.2	41.8
560	$X=0.16$	$X=0.06$	1.38	51.64	46.98
560	$X=0.23$	$X=0.076$	0.85	54.7	54.57
560	$X=0.37$	$X=0.121$	2.7	59.4	37.9
560	$X=0.5$	$X=0.491$	1.9	59.6	38.5

На рисунке 1 показана морфология пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ для различного состава, осажденных из соединений $ZnSe$ и $SnSe$ стехиометрического состава на стеклянные подложки при температуре подложки $560^\circ C$.

Микрокристаллы для всех пленок твердого состава $Zn_xSn_{1-x}Se$ равномерно распределены по поверхности подложки. Как видно из рисунка 1, микроструктура (форма и размер зерен) образцов зависит от состава интенсивностей молекулярных пучков (ИМП) соединений $ZnSe$ и $SnSe$ в паровой фазе.

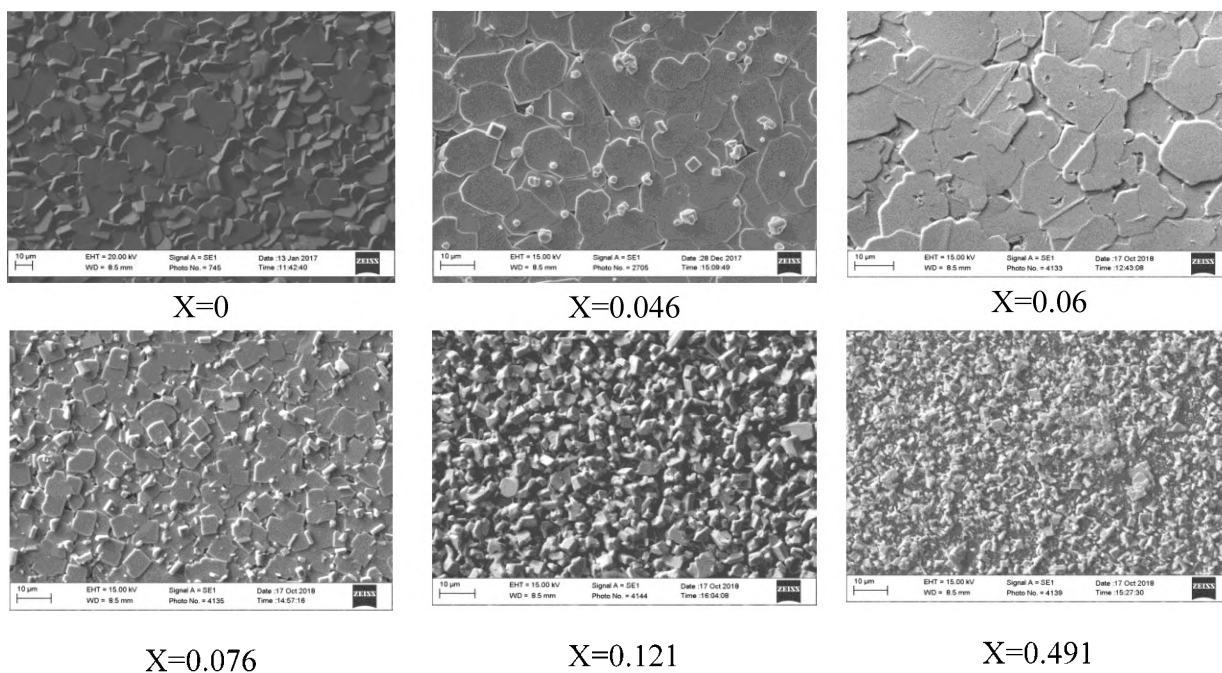


Рис. 1. Морфология пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ различного состава

При изменении соотношения состава ИМП ZnSe/SnSe в паровой фазе форма и размер зерен осажденных пленок твердого состава $Zn_xSn_{1-x}Se$ изменяются. Как представлено на рисунке 1 формы зерен образцов, имеющих составы в диапазоне $0 \leq X \leq 0.121$, осажденных на стеклянные подложки при температуре $560^\circ C$, имели уплощенный вид и размеры зерен пленок составляют $2 \div 10$ мкм. Дальнейшее увеличение молярного содержания ZnSe в твердом составе $Zn_xSn_{1-x}Se$ ($0.3 \leq X \leq 0.491$), полученных на стеклянных подложках приводило к уменьшению размера зерен. Этот факт может быть обусловлен тем, что энергия образования решетки ZnSe больше, чем SnSe.

Электрические параметры пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ (σ , $E_{ак}$ и тип проводимости) приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, наблюдалось возрастание удельного сопротивления пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ с ростом молярного содержания широкозонной компоненты от $6 \cdot 10^{-2}$ Ом·см при $X=0$ и до $6 \cdot 10^6$ Ом·см при $X=0.491$ соответственно. В то же время была обнаружена инверсия типа проводимости при изменении состава, а именно, в диапазоне составов $0 \leq x < 0.3$ образцы имели p- тип проводимости, а при $0.3 \leq X \leq 0.491$ n- тип. Возрастание удельного сопротивления пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ с увеличением молярного содержания широкозонной компоненты обусловлено уменьшением концентрации свободных носителей. Наименьшее $\rho = 6 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ наблюдалось при $X=0$.

Таблица 2. Электрические параметры пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ различного состава

$Zn_xSn_{1-x}Se$	X=0	X=0.046	X=0.06	X=0.076	X=0.121	X=0.491
Тип проводимости	p	p	p	n	n	n
Электропроводность (Ом·см) ⁻¹ , при 300К	15	0.16	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Удельное сопротивление (Ом·см), при 300К	$6 \cdot 10^{-2}$	6.2	10	50	250	$1 \cdot 10^6$
Температура подложки $T_{п.}$ (°C)	560	560	560	560	560	560

В результате проведенных исследований:

- получены пленки твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ химическим молекулярно пучковым осаждением при температуре подложки $560^\circ C$, которые имеет различный состав $x=0.046$; 0.06; 0.076; 0.121; и 0.491, что показано энергодисперсным анализом;

- пленки твердого раствора имеют поликристаллическую структуру с размерами зёрен 2-10 мкм;

- электропроводность плёнок твердого раствора уменьшается с увеличением молярного содержания ZnSe и претерпевает инверсию типа проводимости.

Работа выполнена в рамках проекта ФА - Ф3-003 в Физико-техническом институте АН РУз.

Литература

1. M.A.Green, Hishikawa , W.Warta, Prog Photovolt Res Appl. 25, 668 (2017).

2. Philip Jackson, Roland Wuerz, Dimitrios Hariskos et.al, Phys. Status Solidi RRL 10, 8, 583 (2016).
3. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-sets-new-cadmium-telluride-thin-film-cell-efficiency-record-at-2.1_100023341/#ixzz415kIS7YW.
4. G. Beaucarne, P. Choulat, B. T. Chan, H. Dekkers, J. John, J. Poortmans, Photovoltaics International, 3, 66 (2008).
5. H. J. Frenck, Photovoltaics International, 3, 53 (2008).
6. W. Soppe, H. Rieffe, A. Weeber, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 13, 551 (2005).
7. A. Cuevas, Materials Forum, 27, 1 (2004),
8. C. del Cañizo, G. del Coso, W. C. Sinke, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17, 199 (2009).
9. Honey Sharma, Neetu Rawal, Blessy Baby Mathew. International Journal of Nanotechnology and Nanoscience, 3, 1 (2015).
10. T.M.Razykov, Applied Surface Science, 48/49, 1, 89 (1991).

The text of the article is translated by Editorial of journal of "Semiconductor Physics and Microelectronics". For more information contact: ispm_uz@mail.ru

Recently, the leading materials in the global photovoltaic market are silicon with an efficiency of 26% [1], Cu (In, Ga)₂Se₂ - 22.6% [2] and CdTe - 22.1% [3]. Despite the widespread use of the above materials, there are significant restrictions on their use in the global production of photovoltaic modules. For example, the main disadvantage of crystalline silicon-based solar cells is their high cost, since 50% of the total cost of these cells is the cost of the Si substrate. In the manufacture of solar cells of this type, high-quality raw materials are used. Currently this production is very energy-intensive [4-8]. As a result of its processing and cutting total losses of silicon are large. Due to the fact monocrystalline and polycrystalline silicon are indirect gap semiconductors and their absorption coefficient is low, for the effective absorption of sunlight, the thickness of the solar cells made from them should be hundreds of microns. This leads to significant costs for silicon and the high cost of solar cells. At the same time, for thin-film solar cells based on Cu(In,Ga)₂Se₂ and CdTe, their further large-scale application is complicated by the limited In, Ga, Te in the earth's crust, as well as the toxicity of cadmium (Cd), which is part of solar cell structure [9].

Our proposed chalcogenide material Zn_xSn_{1-x}Se is devoid of these disadvantages. This material has ideal properties for creating new, cheap and highly efficient thin-film solar cells: 1) high absorption coefficient $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 2) optimal band gap $\sim 1.2 \div 2.7 \text{ eV}$, 3) p-type conductivity; in addition, Zn, Sn, and Se are cheap and widespread materials in the earth's crust.

In this work, we studied the morphology and electrical properties of Zn_xSn_{1-x}Se solid solution films of various compositions, obtained at a substrate temperature of 5600C by chemical molecular beam deposition (CMBD).

The preparation of a polycrystalline film of Zn_xSn_{1-x}Se solid solution was carried out according to the procedure described in [10]. The synthesis of Zn_xSn_{1-x}Se solid solution films by the CMBD method was carried out as follows. Powders of the SnSe and ZnSe compounds of stoichiometric composition were loaded into each separate container. Further, the system was put into working condition and purged with hydrogen in order to remove atmospheric polluting gases from it. Then the external furnace of the reaction chamber was turned on. The heating level is determined by the set deposition temperatures. Upon reaching the desired level of heating of the substrate, turn on an individual heating furnace of the SnSe, ZnSe compound and bring it to the desired evaporation temperature. The temperature range of evaporation for growing films is in the range of 850°C \div 950°C, and the substrate temperature is varied in the range of 500°C \div 600°C. The gas flow of the hydrogen carrier was $\sim 20 \text{ cm}^3 / \text{min}$. The duration of the deposition process depends on the required film thickness and is in the range from 30 to 60 minutes. Borosilicate glasses were used as substrates.

The crystal structure and phase composition of the materials were studied by X-ray diffraction using a Panalytical Empyrean diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with a measurement of 2θ in the range from 20° to 80° and a step of 0.01°. Analysis of the phase composition produced using the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) database. Morphological studies were performed using a SEM - EVO MA 10 scanning electron microscope.

Silver ohmic contacts were applied to the freshly deposited films by vacuum deposition for electrical measurements. The resistivity of the samples was determined by the Van - der - Pauw method. The type of conductivity of the samples was determined by the sign

of the thermo-EMF The film thickness (up to 0.5–3 μm) was determined on a MII-4 microinterferometer, as well as by precision micro-weighing on an FA 120 4C balance (with an accuracy of 0.1 mg).

As can be seen from the table. 1, the results of energy dispersive analysis showed that the deposited films of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid solution at a substrate temperature of 560 °C have a different composition: $X = 0.046$; 0.06; 0.076; 0.121; and 0.491.

Table 1. The results of energy dispersive analysis for films of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid solution deposited from ZnSe and SnSe compounds

$T_{\text{in}}(\text{°C})$	ZnSe / SnSe ratio in the vapor phase	The composition of the films	Zn%	Sn%	Se%
560	X=0	X =0		58.2	41.8
560	X=0.16	X =0.06	1.38	51.64	46.98
560	X=0.23	X=0.076	0.85	54.7	54.57
560	X=0.37	X=0.121	2.7	59.4	37.9
560	X=0.5	X=0.491	1.9	59.6	38.5

Figure 1 shows the morphology of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid solution films for various compositions deposited from stoichiometric ZnSe and SnSe compounds on glass substrates at a substrate temperature of 560 °C.

Microcrystals for all films of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid composition are uniformly distributed over the surface of the substrate. As can be seen from Figure 1, the microstructure (shape and grain size) of the samples depends on the composition of the intensities of the molecular beams (IMF) of the ZnSe and SnSe compounds in the vapor phase.

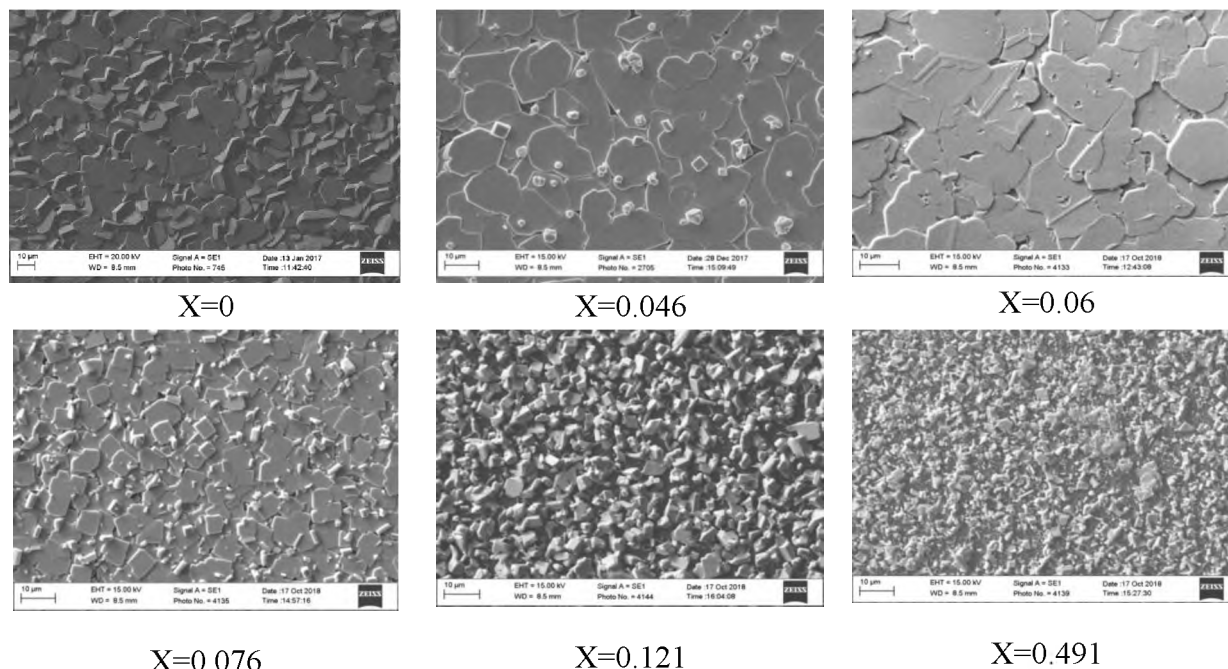


Fig. 1. Morphology of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid solution films of various compositions

With a change in the composition ratio of the ZnSe / SnSe IMP in the vapor phase, the shape and grain size of the deposited $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid films change. As shown in Figure 1, the shape of the grains of samples having compositions in the range $0 \leq X \leq 0.121$, deposited on glass substrates at a temperature of 560 °C, had a flattened appearance and grain sizes of the films are $2 \div 10 \mu\text{m}$. A further increase in the molar content of ZnSe in the $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ solid composition

($0.3 \leq X \leq 0.491$) obtained on glass substrates led to a decrease in grain size. This fact may be due to the fact that the energy of formation of the ZnSe lattice is greater than that of SnSe.

The electrical parameters of $Zn_xSn_{1-x}Se$ films (σ , E_{ak} and type of conductivity) are shown in Table 2. As can be seen from Table 2, an increase in the resistivity of $Zn_xSn_{1-x}Se$ films with an increase in the molar content of the wide-band component from $6 \cdot 10^{-2}$ Ohm cm at $X = 0$ and up to $6 \cdot 10^6$ Ohm cm at $X = 0.491$, respectively. At the same time, an inversion of the conductivity type was detected with a change in composition, namely, in the composition range $0 \leq x < 0.3$, the samples had p-type conductivity, and at $0.3 \leq X \leq 0.491$ n-type. An increase in the resistivity of $Zn_xSn_{1-x}Se$ films with an increase in the molar content of the wide-gap component is due to a decrease in the concentration of free carriers. The smallest $\rho = 6 \cdot 10^{-2}$ (Ohm cm) of $Zn_xSn_{1-x}Se$ films was observed at $X = 0$.

Table 2. Electrical parameters of $Zn_xSn_{1-x}Se$ films of various compositions

$Zn_xSn_{1-x}Se$	X=0	X=0.046	X=0.06	X=0.076	X=0.121	X=0.491
Conductivity type	p	p	p	n	n	n
Electrical conductivity (Ohm cm) ⁻¹ , at 300K	15	0.16	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Resistivity (Ohm cm), at 300K	$6 \cdot 10^{-2}$	6.2	10	50	250	$1 \cdot 10^6$
Substrate temperature Mp, (°C)	560	560	560	560	560	560

As a result of the research:

- films of $Zn_xSn_{1-x}Se$ solid solution were obtained by chemical molecular beam deposition at a substrate temperature of 560° C, which have a different composition $x = 0.046; 0.06; 0.076; 0.121;$ and 0.491, as shown by energy dispersive analysis;
- films of solid solution have a polycrystalline structure with grain sizes of 2-10 microns; the electrical conductivity of the solid solution films decreases with increasing molar content of ZnSe and undergoes an inversion of the conductivity type.

This work was carried out as part of the FA - F3-003 project at the Physical-Technical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.